

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-246868

(43)Date of publication of application : 05.11.1991

(51)Int.Cl.

H01M 6/18

H01B 1/06

H01M 10/36

(21)Application number : 02-042646

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 26.02.1990

(72)Inventor : MASASHIRO TAKAHISA
OTSUKA HIDEAKI
YAMAKI JUNICHI

(54) LITHIUM ION CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a chemically stable material with large conductance by constituting the material with a composition expressed by a formula $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$, where M is a bivalent metal element and $0 < x < 0.6$.

CONSTITUTION: This material is constituted of a composition expressed by a formula $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$, where M is a bivalent element such as Ca, Pb, Ni, Cu, Zn, Co and $0 < x < 0.6$. It has a three-dimensional mesh structure, and many tunnels easily moving Li ions are considered to exist. Tetravalent Ti ions of $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ are substituted with positive ions with a low valence to increase the concentration of Li ions, thus lithium ion conductivity can be improved by increasing the number of Li ions existing in the tunnels. A chemically stable lithium ion conductive solid electrolyte material with large conductance is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-246868

⑤ Int.Cl.⁵

H 01 M 6/18
H 01 B 1/06
H 01 M 10/36

識別記号

A
A
A

庁内整理番号

8222-4K
7244-5G
8939-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)11月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リチウムイオン導電性固体電解質材料

⑮ 特 願 平2-42646

⑯ 出 願 平2(1990)2月26日

⑰ 発 明 者 正 代 尊 久 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑱ 発 明 者 大 塚 秀 昭 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑲ 発 明 者 山 木 準 一 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 雨宮 正季

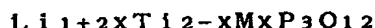
明細書

発明の名称

リチウムイオン導電性固体電解質材料

特許請求の範囲

(1) 一般式



(ただし、Mは2価の金属元素、 $0 < x < 0.6$)
で示される組成物よりなることを特徴とするリチウムイオン導電性固体電解質材料。

発明の詳細な説明

(発明の産業上利用分野)

本発明はリチウムイオン導電性固体電解質材料、特にコンダクタンスが大きく、化学的に安定な材料に関する。

(発明の従来技術および問題点)

リチウムを負極活物質として用い、電解質とし

てリチウムイオン導電性の固体電解質を用いた固体電池は、高エネルギー密度であり、液漏れがなく、小型薄型にできる等の点で、非常に利点が多い。

このような固体電池への応用を目的としてリチウムイオン導電性固体電解質材料の開発が注目されている。しかし、現在のところ、リチウムイオン導電性固体電解質材料は得られておらず、僅かに、40mol%の Al_2O_3 を添加した $LiTi$ のみがリチウム固体電池に応用され、実用されているにすぎない。

リチウムイオン導電性の固体電解質材料として、 Li_3N 、 $LiAlSiO_4$ 等が知られているが、 Li_3N は導電率は大きい、分解電圧が低いこと、 $LiAlSiO_4$ は室温での導電率が $10^{-9} S/cm$ 以下と小さく、いずれも固体電池への適用はなされていない。

近年、ナトリウムイオン導電性の固体電解質材料として知られているNASICON系材料($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_3-xO_{12}$)と同様の結晶

構造(R3c)を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ が、室温で $4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ と比較的高いリチウムイオン導電性を示すことが知られているが、固体電池に必要な導電率を充分満足しているとはいえない状況である。このようなわけで、これらの欠点を除去した固体電解質材料、特に導電率が大きく、化学的に安定な材料の開発が求められている。

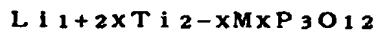
(発明の目的)

本発明は上述の現状に鑑みなされたもので、コンダクタンスが大きく、かつ化学的に安定なリチウムイオン導電性固体電解質材料を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

したがって、本発明によるリチウムイオン導電性固体電解質材料は、

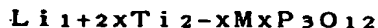
一般式



(ただし、MはCa、Pb、Ni、Cu、Zn、

リチウムイオン導電性固体電解質材料、上記一般式の $x=0$ の $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ は、NASICON系材料と同様の構造を有するものである。すなわち、この構造は三次元の網目構造をしており、 Li イオンの移動が容易なトンネルが多数存在すると考えられている。

したがって、この $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ の4価の Ti イオンを低原子価の陽イオンで置換し、 Li イオンの濃度を増加させ、このトンネル内に存在する Li イオンの数を増やすことによって、リチウムイオン導電性を向上させることができると考えられることから、本発明によるリチウムイオン導電性固体電解質；



の系に着目したのである(ただしMは二価の金属元素、 $0 < x < 0.6$)。

このような2価の金属元素としては、たとえばCa、Pb、Ni、Cu、Zn、Coなどの一種以上を例としてあげることができる。

前述の一般式において、 $0 < x < 0.6$ にある

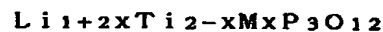
Co等の2価元素、 $0 < x < 0.6$)で示される組成物よりなることを特徴とするものである。

本発明によるリチウムイオン導電性固体電解質材料によれば、比較的高いリチウムイオン導電性を示すと共に、分解電圧も高く、熱的に安定であり、また、水分に対しても、他のリチウムイオン導電体に比較して安定であるという利点があり、このためリチウムイオン導電性固体電解質材料をリチウム固体電池の電解質材料に適用することにより、固体電池の特性改善が達成しえるという利点がある。

(発明の具体的説明)

本発明をさらに詳しく説明する。

一般式



(ただし、Mは2価の金属元素、 $0 < x < 0.6$)で示される組成物は、リチウムイオン導電率の高い材料を作製することを目的に、その結晶構造に着目して作製したものである。

本発明によるリチウムイオン導電性固体電解質材料はNASICON系材料と同様の構造を採り、いずれもリチウムイオン導電性を示す。

以下、本発明の実施例を説明する。

(実施例1)

市販特級試薬の Li_2CO_3 、 TiO_2 、

CaO、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を原料とし、これらの原料を $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ なる秤量式に基づき、所定量を秤量し、充分混合した。

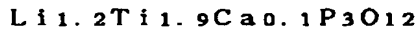
その後、これらをアルミナするつばに移して、仮焼成する。仮焼成は、 800°C の温度で24時間、大気中に行なう。焼成後、生成物を電気炉より

取り出し、粉碎した後、 $1 \sim 1.5 \text{ t/cm}^2$ の圧力で成形し、成形体とする。この成形体を、さらに 1100°C の温度で、4時間焼成を行なう。

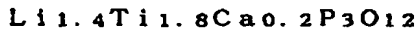
このようにして製造された焼結体から、円盤状試料を切り出し、その両面にAg電極を付け、コンダクタンスは交流法を用い、複素アドミタンス法により求めた。また電子輸率は、直流法を用

い、電子伝導性によるコンダクタンスを求め、全コンダクタンスとの比より求めた。さらに分解電圧は、直流法を用い、電流-電位曲線より求めた。測定に用いた試料の形状は全て同じである。

M=Caとした場合の、



(一般式のX=0.1の場合)



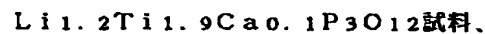
(X=0.2の場合)



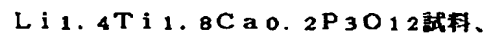
(X=0.5の場合)

のコンダクタンスの温度依存性を第1図に示す。

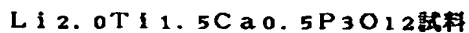
図中の、(1)は、



(2)は、



(3)は、

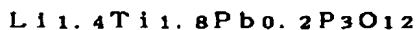


についての結果を占めすグラフであり、全ての試料において優れたコンダクタンスを有している。

あることがわかる。

(実施例2)

実施例1と同様にCaOをPbOに置き換えることにより、



(一般式のM=Pb、X=0.2の場合)

を作製した。コンダクタンスの測定方法ならびに試料の形状は実施例1と同じである。第3図にこの試料のコンダクタンスの温度依存性を示す。この $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 試料も高いコンダクタンスを有している。図中の破線は比較のために $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ のコンダクタンスを示した。また、この系の場合も室温におけるコンダクタンスは $0 < x < 0.6$ の範囲において、 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ よりも高い値を示した。

(実施例3)

実施例1と同様にCaOをNiOに置き換えることにより、

図中の破線は比較のために $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ のコンダクタンスを示した。

第2図に室温におけるコンダクタンスの組成依存性を示す。第2図より明らかなように、

組成が $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (X=0.2)の付近でコンダクタンスは最大になり、 $0 < x < 0.6$ において試料は、高いコンダクタンスを有している。 $x > 0.6$ においては、結晶構造がNASICON型の構造から別の相へ転移するため、コンダクタンス $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ よりも著しく低下した。

直流法によるコンダクタンスは、室温において、約 10^{-9}S であり、電子輸率はいずれも約 1×10^{-5} であり、本発明によるリチウムイオン導電性固体電解質材料はいずれも電子導電性は無視できるほど小さいことがわかる。

また、電流-電位曲線は、120℃において、全試料とも印加電圧が15V付近まで、比例関係が成り立っており、分解による電流の急増は見られなかった。したがって分解電圧は15V以上で



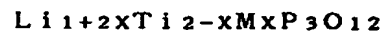
(一般式のM=Ni、X=0.2の場合)

を作製した。コンダクタンスの測定方法ならびに試料の形状は実施例1と同じである。第4図にこの試料のコンダクタンスの温度依存性を示す。この $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 試料も高いコンダクタンスを有している。図中の破線は比較のために $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ のコンダクタンスを示した。また、この系の場合も室温におけるコンダクタンスは $0 < x < 0.6$ の範囲において、 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ よりも高い値を示した。

以上の実施例では、MとしてCa、Pb、Niについて示したが、これら2価の元素に限定されるのではなく、Cu、Zn、Co等他の2価元素の場合も同様の効果を生ずる。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明による、



(但し、Mは2価の金属元素、 $0 < x < 0.6$)

なる組成物は、全て優れたコンダクタンスを有している。また、このリチウムイオン導電性固体電解質材料は分解電圧も高く、熱的及び水分に対しても安定であり、リチウム固体電池の電解質材料に用いることにより固体電池の特性改善が達成できる利点がある。

図面の簡単な説明

第1図は本発明のリチウムイオン導電性固体電解質材料 $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ のコンダクタンスの温度依存性を示す図である。

図中試料(1)は、

$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、

試料(2)は、

$\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、

試料(3)は、

$\text{Li}_{2.0}\text{Ti}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$

を表し、図中の破線は $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ のコンダクタンスを示している。

第2図は本発明のリチウムイオン導電性固体電

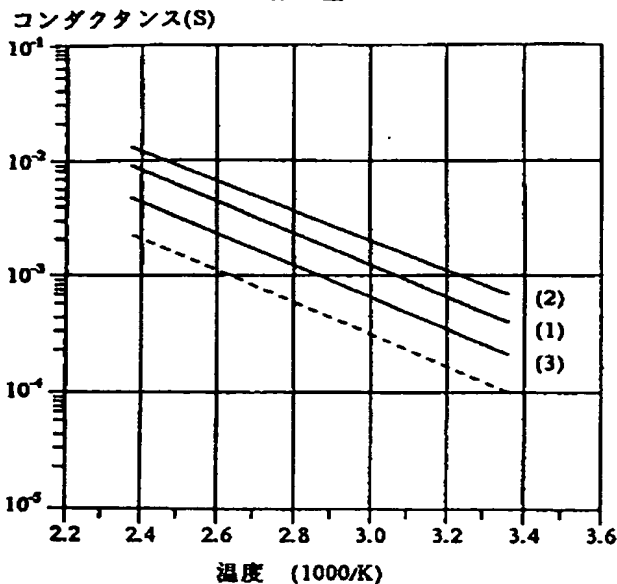
解質材料 $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ の室温におけるコンダクタンスの組成依存性を示す図である。

第3図は本発明のリチウムイオン導電性固体電解質材料の $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ のコンダクタンスの温度依存性を示す図である。

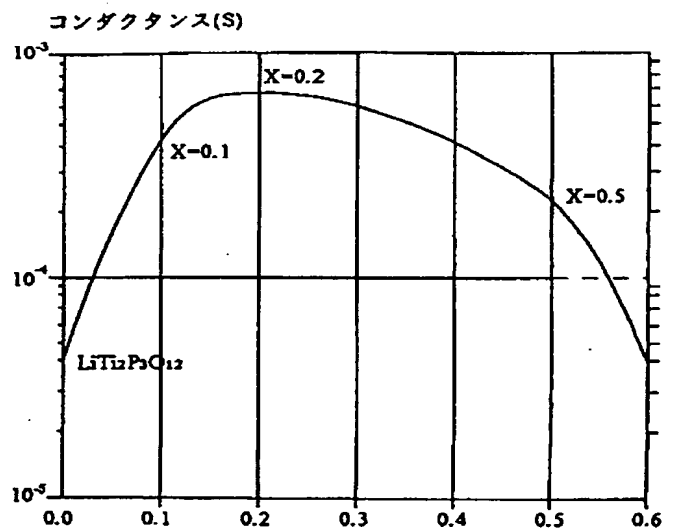
第4図は本発明のリチウムイオン導電性固体電解質材料 $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ のコンダクタンスの温度依存性を示す図であり、図中の破線は $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ のコンダクタンスを示している。

出願人代理人 雨宮 正季

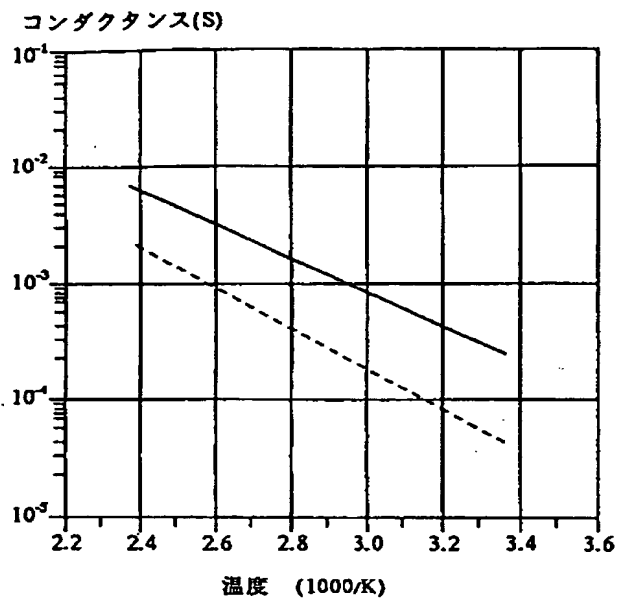
第1図



第2図



第3図



第4図

